

## The Delphion Integrated View

Get Now: ☒ PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File: View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#) Go to: [Derwent](#)☐ Email this to aTitle: **JP02036882A2: MEDICAL APPLIANCE AND MANUFACTURE THEREOF**Derwent Title: Medical appliance with high safety w.r.t lubricating film - consists of cylindrical body and sliding part which slides tightly on inner wall surface of body ([Derwent Record](#))Country: **JP Japan**Kind: **A**Inventor: **ISHIKAWA KENJI;  
SAWAJIMA MASANORI;**Assignee: **TERUMO CORP**  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)Published / Filed: **1990-02-06 / 1988-07-28**Application Number: **JP1988000001868**IPC Code: **A61M 5/315;**Priority Number: 1988-07-28 **JP1988000186888**

Abstract: PURPOSE: To prevent a coat film from being melted in a liquid filled in a cylindrical body or being separated by forming the main body of a sliding member of a thermosetting elastomer mixed with a specified thermosetting resin, and coating the surface with a polyvinylidene resin layer.

CONSTITUTION: The surface of a gasket 5 is coated with a lubricative thin film 7 made from a polyvinylidene resin, and as the base of a gasket main body 6, one manufactured by injection-molding thermosetting elastomer. The thickness of the thin film is 10µm or less than. To the thermosetting elastomer composing the base of the gasket main body, a thermosetting resin including at least one kind of acrylic ester, metacrylic ester, and acrylonitrile copolymer or polymer is added. The rate of mixture is properly 1-60 parts by weight with respect to 100 parts by weight of thermosetting elastomer.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&amp;Japio

Family: None

Other Abstract Info: DERABS C90-081319 DERC90-081319

[Nominate](#)[this for the Gallery...](#)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-36882

⑮ Int.Cl.<sup>5</sup>

A 61 M 5/315

識別記号

庁内整理番号

7603-4C

⑬ 公開 平成2年(1990)2月6日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

⑭ 発明の名称 医療用器具及びその製法

⑰ 特 願 昭63-186888

⑱ 出 願 昭63(1988)7月28日

⑲ 発 明 者 石 川 健 次 静岡県富士市大淵2656番地の1 テルモ株式会社内

⑲ 発 明 者 澤 島 正 紀 静岡県富士市大淵2656番地の1 テルモ株式会社内

⑳ 出 願 人 テルモ株式会社 東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 塩川 修治

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

医療用器具及びその製法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 筒状体と、該筒状体内壁面に密着して揺動する揺動部材とを具備してなる医療用器具であって、前記揺動部材は、基材に、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはアクリロニトリル、の各重合体もしくはそれらのうち少なくとも2種からなる共重合体のうち、少なくとも一種類を含む熱可塑性樹脂を配合してなる熱可塑性エラストマーからなる揺動部材本体と、該揺動部材本体の表面のうち、少なくとも前記筒状体内壁面と接触する位置に被覆されたポリフッ化ビニリデン系樹脂層と、からなることを特徴とする、医療用器具。

(2) 前記揺動部材の基材の熱可塑性エラストマーが、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)系、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体(SEB

S)系、エチレン-プロピレン共重合体(EP)系、ポリエステル系、ポリウレタン系、またはポリ塩化ビニル系の熱可塑性エラストマーである請求項1に記載の医療用器具。

(3) 前記揺動部材の基材を構成する熱可塑性エラストマーのゴム硬度(JIS K6301, JIS-A)が85度以下である請求項1または2に記載の医療用器具。

(4) 前記アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、の各重合体もしくはそれらのうち少なくとも2種からなる共重合体のうち、少なくとも一種類を含む熱可塑性樹脂が、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(E EA)、エチレン-アクリル酸共重合体(E AA)、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル(P MMA)、ポリアクリロニトリル(P AN)、または未加硫のアクリロニトリルブタジエンゴム(未加硫N BR)、である請求項1~3のいずれかに記載の医療用器具。

(5) 前記アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、の重合体もしくは共重合体のうち、少なくとも一種類を含む熱可塑性樹脂の配合量が、前記摺動部材の基材の熱可塑性エラストマー 100重量部に対して、1~60重量部である請求項1~4のいずれかに記載の医療用器具。

(6) 筒状体と、該筒状体内壁面に密着して摺動する摺動部材とを具備してなる医療用器具の製法であって、前記摺動部材の本体を、基材に、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはアクリロニトリル、の各重合体もしくはそれらのうち少なくとも2種からなる共重合体のうち、少なくとも一種類を含む熱可塑性樹脂を配合してなる熱可塑性エラストマーにて構成し、該摺動部材本体の表面のうち、少なくとも前記筒状体内壁面と接触する位置にポリフッ化ビニリデン系樹脂層を被覆することを特徴とする医療用器具の製法。

### 3. 発明の詳細な説明

3

て、筒状体と摺動部材との接触部に潤滑油を設ける場合には、この潤滑油が、筒状体の液体収容空間に装填された薬液等の内容液中に溶け込むことがある。この時、上記内容液を人間に投与することを考えると、この内容液中に潤滑油が溶け込む如きは、安全性をより完全に確保する見地からみて必ずしも好ましくない。

そこで、本出願人は、すでに特願昭83-128841号により、摺動部材本体の表面のうち、筒状体内壁面と接触する位置に、ポリフッ化ビニリデン系樹脂層を被覆することを提案している。このポリフッ化ビニリデン系樹脂層は潤滑性被膜を構成し、かつ筒状体に装填された内容液中に溶け込むことがないため、安全性をより安全に確保できる。

ところが、本発明者の研究によると、上記ポリフッ化ビニリデン系樹脂層を摺動部材本体の表面に被覆する方法においては、ポリフッ化ビニリデン系樹脂層と摺動部材本体との接着性が完全といえず、摺動部材を筒状体に対し何度も繰り返し摺

### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、注射器等の医療用器具およびその製法に関する。

### 〔従来の技術〕

医療用器具として、筒状体と、該筒状体内壁面に密着して摺動する摺動部材とを具備してなるものがある。この医療用器具にあっては、例えばディスポーザブル注射器におけるように、シリンジ（筒状体）とガスケット（摺動部材）との気密性を維持するため、両者を隙間なく強く密着する必要がある。このため、シリンジとガスケットの接触部における摩擦抵抗はかなり大きくなり、そのままではガスケットが全く摺動できない、のみならず、ガスケットをシリンジに挿入して両者を組立てることすらきわめて困難となる。

そこで従来の注射器にあっては、シリンジとガスケットの接触部にシリコンオイル等の潤滑油を用いることとしている。

### 〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上述の如くの医療用器具におい

4

動させると、ポリフッ化ビニリデン系樹脂層の一部が剝離する。すなわち、ポリフッ化ビニリデン系樹脂層を摺動部材本体により完全に接着することの必要を認めた。

本発明は、筒状体と摺動部材とからなる医療用器具において、摺動部材の表面に潤滑性被膜を形成するに際し、この潤滑性被膜が筒状体に装填した内容液中に溶け込んだり、剝離することがなく、より完全な安全性を確保できる医療用器具を提供することを目的とする。

### 〔課題を解決するための手段〕

本発明の医療用器具は、筒状体と、該筒状体内壁面に密着して摺動する摺動部材とを具備してなる医療用器具であって、前記摺動部材は、基材に、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはアクリロニトリル、の各重合体もしくはそれらのうち少なくとも2種からなる共重合体のうち、少なくとも一種類を含む熱可塑性樹脂を配合してなる熱可塑性エラストマーからなる摺動部材本体と、該摺動部材本体の表面のうち、少な

5

6

くとも前記筒状体内壁面と接触する位置に被覆されたポリフッ化ビニリデン系樹脂層と、からなるようにしたものである。

本発明の医療用器具の製法は、筒状体と、該筒状体内壁面に密着して摺動する摺動部材とを具備してなる医療用器具の製法であって、前記摺動部材の本体を、基材に、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはアクリロニトリル、の各重合体もしくはそれらのうち少なくとも2種からなる共重合体のうち、少なくとも一種類を含む熱可塑性樹脂を配合してなる熱可塑性エラストマーにて構成し、該摺動部材本体の表面のうち、少なくとも前記筒状体内壁面と接触する位置にポリフッ化ビニリデン系樹脂層を被覆するようにしたものである。

#### 〔作用〕

本発明の医療用器具およびその製法によれば、以下の作用効果がある。

① 摺動部材の表面がポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる潤滑性被膜で覆われるから、筒状体に

対する摺動部材の摺動性が良好となる。

② 摺動部材本体がポリフッ化ビニリデン系樹脂層と接着性を更に示す樹脂をブレンドされて構成されたから、摺動部材の繰り返し摺動時に、ポリフッ化ビニリデン系樹脂層が筒状体に装填した内容液中に溶け込むことはもちろん剥離することもない。よって、内容液を人体に投与するに際し、より完全な安全性を確保できる。

③ なお、筒状体の内径と摺動部材の外径の径差が大きくなって（もちろん筒状体の内径の方が小さい）、ポリフッ化ビニリデン系樹脂層の剥離がないから、上記各径成形時における寸法精度を緩和できる。

#### 〔実施例〕

第1図は本発明が適用された注射器を示す模式図、第2図はガスケットを示す要部断面図、第3図はガスケットの他の例を示す要部断面図である。

第1図において、1は合成樹脂製のシリンジである。シリンジ1の先端にはノズル2が形成され

7

ており、使用時には該ノズル2に注射針が嵌着される。シリンジ1の後端は開放されており、該開放端の周縁部にはフランジ3が形成されている。シリンジ1の後端開放部からは、合成樹脂製の押子4が内部に挿入されており、該押子4の先端にはガスケット5が設けられている。ガスケット5はシリンジ1の内表面に密着し、気密性が保たれている。また、ガスケット5の表面には、後述する如くポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる潤滑性被膜が被覆されている。この潤滑性被膜によって、シリンジ1の内表面上でのガスケット5の良好な滑り性が付与され、押子4の摺動が可能になっている。個々の部分の詳細は次の通りである。

シリンジ1及び押子4の材質としては透明性、成形性に優れ、且つ耐衝撃強度の大きいものが良い。このような望ましい合成樹脂としては、例えばポリプロピレン、ポリ(4-メチルペンテン-1)、耐衝撃性ポリスチレン、ポリカーボネート等が挙げられる。更に好ましいものとしては、ポ

8

リプロピレンまたはポリ(4-メチルペンテン-1)が挙げられる。

第2図は、ガスケット5を一部断面で拡大して示している。同図において、6はガスケット本体である。図示のように、ガスケット本体は莖状の外形を有し、押子4の先端を収容して結合するための凹孔を有している。そして、その表面にはポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる潤滑性被膜7が被着されている。なお、ポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる潤滑性被膜7は必ずしもガスケット本体6の全表面に施す必要はない。例えば第3図に示したように、シリンジ1の内表面と接触する部分にのみ被覆してあれば充分である。ただし、薬液等を人体に投与する場合の安全性を考えると、内容液と接する部分全てにポリフッ化ビニリデン系樹脂被膜を設けた方が良い。

ガスケット本体6の基材としては、熱可塑性エラストマーを射出成形して製造したものを用いることができる。この熱可塑性エラストマーとしては、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共

9

10

重合体 (SBS) 系、スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体 (SEBS) 系、エチレン-プロピレン共重合体 (EP) 系、ポリ塩化ビニル系、ポリエステル系、ポリウレタン系のうちの少なくとも1つを用いることができる。好ましくは、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS) 系、スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体 (SEBS) 系、エチレン-プロピレン共重合体 (EP) 系、ポリ塩化ビニル系のうちの少なくとも1つを用いる。

ガスケット本体6の圧縮永久歪み (JIS K6301) は、70℃、22時間の条件で80%以下とする。好ましくは50%以下であることが望ましい。圧縮永久歪みが80%以上であると、経時的にガスケットの径が外筒内径と等しくなる様に変形が進み、ガスケットを撓動させた時にピーク部分が外筒から離れて気密性が保てなくなるからである。

また、ガスケット本体6に用いる材料のゴム硬度 (JIS K6301) は、JIS-A で35度~85度が望ま

しい。85度より大きいとシリンジの組立てが困難となり、35度より小さいと撓動時に変形して撓動させにくくなるからである。更に望ましいゴム硬度は40度~70度である。ガスケット本体6の材料に用いる熱可塑性エラストマーとしては、上記の圧縮永久歪み及びゴム硬度を持つSBS系、SEBS系、EP系、ポリ塩化ビニル系のコポリマーのうちの少なくとも一種類であることが望ましい。

ポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる潤滑性薄膜7は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を溶剤に溶解させたものにガスケット本体6をディッピングし、さらに溶剤を乾燥除去させることにて形成される。この時、ポリフッ化ビニリデン系樹脂からなる潤滑性薄膜7の膜厚が厚すぎると、被覆された部分の硬度が高くなり、シリンジ内の気密が保ちにくくなる。従って潤滑性薄膜の膜厚は100μm以下、好ましくは30μm以下、更に好ましくは10μm以下とする。なお、この膜厚はディッピング溶液組成を変えることにより容易に制御でき

11

る。

しかして、本発明にあっては、ポリフッ化ビニリデン系樹脂皮膜とガスケット本体表面との接着を完全化するために、ガスケット本体の基材を構成する熱可塑性エラストマーに、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、の重合体もしくは共重合体のうち少なくとも一種類を含む熱可塑性樹脂を加える。

ここで、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリルの重合体もしくは共重合体のうち少なくとも一種類を含む熱可塑性樹脂とは、エチレン-アクリル酸エチル共重合体 (EEA)、エチレン-アクリル酸共重合体 (EAA)、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリアクリロニトリル (PAN)、未加硫のアクリロニトリルブタジエンゴム (未加硫NBR) 等であってもよい。更に好ましくは、エチレン-アクリル酸エチル共重合体 (EEA)、未加硫のアクリロニトリルブタジエンゴム (未加硫NBR) で

12

ある。

また、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリルの重合体もしくは共重合体のうち少なくとも一種類を含む熱可塑性樹脂の配合量は、ガスケット本体の基材を構成する熱可塑性エラストマー100重量部に対して1~60重量部が適当である。60重量部よりも多いとガスケット本体の基材に求められる物性、すなわち、ゴム硬度、圧縮永久歪、メルトフローインデックス等あるいは成形後の表面状態が適さないものになってしまう。また、1重量部よりも小さいとその効果が発揮されない。更に好ましくは、5~50重量部である。

なお、ポリフッ化ビニリデン系樹脂とはホモのポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン・四フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン・四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン3元共重合体であり、それぞれPennwalt社のKynor #301F、#2801、#7201、#9301として入手す

13

-602-

14

ることができ、それぞれ溶剤に対する溶解度、ディッピングコート後の皮膜の硬度、接着性に若干の違いがみられ、シリンジのサイズ及びガスケット本体の材質、シリンジの内径とガスケット本体の外径の差等により使いわけることができる。また、該ポリフッ化ビニリデン系樹脂を溶かす溶剤にはジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、シクロヘキサン、酢酸エチル、酢酸ブチルのうちの少なくとも一種類を用いることができる。また、2種類以上の混合溶媒を用いてもよい。更に好ましくは、ジメチルホルムアミド(DMF)、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)である。

次に、上記実施例の作用について説明する。

上記実施例によれば、以下の作用効果がある。

① ガスケット5の表面がポリフッ化ビニル系樹

脂からなる潤滑性薄膜7で覆われるから、シリンジ1に対するガスケット5の摺動性が良好となる。

② ガスケット本体6がポリフッ化ビニリデン系樹脂層と接着性を示す樹脂をブレンドされて構成されたから、ガスケット5の繰り返し摺動時に、ポリフッ化ビニリデン系樹脂層がシリンジ1に装填された内容液中に溶け込むことはもちろん剥離することもない。よって、内容液を人体に投与するに際し、より完全な安全性を確保できる。

③ なお、シリンジ1の内径とガスケット5の外径の径差が大きくなって（もちろんシリンジ1の内径の方が小さい）、ポリフッ化ビニリデン系樹脂層の剥離がないから、上記各径成形時における寸法精度を緩和できる。

なお、本発明は、注射器にかぎらず、血液ガス測定用採血キット等の筒状体と摺動部材とを具備してなる医療用器具及びその製法に広く適用できる。

以下本発明の具体的な実施例および比較例を挙

15

げ、本発明の効果を具体的に説明する。

#### 実施例 1

スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体(SEBS)系熱可塑性エラストマー、アロン化成(株)製エラストマーAR-804、100重量部に対し、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(EEA)、日本ユニカー(株)製NUC-8570を10重量部ドライブレンドし、射出成形機でガスケット形状に成形してピーク径13.2mmの5mlシリンジ用ガスケットを得た。そのガスケット表面に、Penwalt社のポリフッ化ビニリデン、Kynar #301Fをアセトン:ジメチルホルムアミド=4:1(重量比)混合溶媒に15wt%溶かした溶液でディッピングコートし、室温で半日乾燥させたのち、60℃、1時間乾燥させて、ポリフッ化ビニリデン皮膜を具備したガスケットを得た。これに三菱油化(株)製ポリプロピレンMG-30を射出成形して得た押子を設け、更に同じポリプロピレンを射出成形して得た内径13.0mmの5mlシリンジ用外筒に、潤滑用シリコンオイルなしに組立て

16

た。

また、上記ポリフッ化ビニリデン皮膜のあるガスケットを切断して、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製JSM-840)で皮膜の膜厚を測定したところ30~35μmであった。この組立てたディスポーサブル注射器を原子量80のコバルトを線源として2.0Mradのγ線で滅菌した後、22Gの針を装着して生理食塩水(テルモ(株)テルモ生食)を吸引し、犬(雑種成犬、体重10kg)に5ml静脈注射したが、通常の使用が可能であり、ポリフッ化ビニリデン皮膜の剥離も認められず問題なかった。

更に10回ほどガスケットを外筒内で摺動させたがポリフッ化ビニリデン皮膜の剥離は認められなかった。

#### 実施例 2

エラストマーAR-804とNUC-8570で射出成形したガスケットのピーク径を13.4mmにした以外は実施例1と同様にした結果、実施例1と同様に問題なかった。更に10回ほどガスケットを外筒内で摺動させたがポリフッ化ビニリデン皮膜の剥離は認め

17

18

られなかった。

### 実施例 3

エチレン-プロピレン共重合体 (EP) 系熱可塑性エラストマー、三井石油化学工業 (株) 製エラストマー #5510、100 重量部に対して粉末状アクリロニトリルブタジエンゴム (未加硫 NBR)、日本合成ゴム (株) 製 PN-20HA を 40 重量部、酸化防止剤 BHT、川口化学 (株) 製アンテージ BHT 0.5 重量部を 180°C に加熱した混練ロールで混練し、シートペレタイザーにてペレット化した後、射出成形機にてガスケット形状に成形し、ピーク径 13.2mm の 5mm 用ジリンジガスケットを得た。これを実施例 1 と同様に用いたところ、特に問題はなかった。更に 10 回程ガスケットを外筒内で摺動させたがポリフッ化ビニリデン皮膜の剝離は認められなかった。

### 比較例 1

エチレン-アクリル酸エチル共重合体 (EBA) を配合しない点以外は実施例 1 と同様にした結果、通常の犬への静脈注射については問題な

かったが、その後ガスケットを外筒内で摺動させたところ 5 回目でガスケット表面のポリフッ化ビニリデン皮膜の剝離が認められた。

### 比較例 2

エチレン-アクリル酸エチル共重合体 (EBA) を配合しない点以外は実施例 2 と同様にした結果、犬への静脈注射には問題なかった。しかし、更にガスケットを外筒内で摺動させると 3 回目にポリフッ化ビニリデン皮膜の剝離が認められた。

### 比較例 3

アクリロニトリルブタジエンゴム (未加硫 NBR) と酸化防止剤 BHT を配合しない点以外は実施例 3 と同様にして犬への静脈注射を行なったところ特に問題はなかった。しかし、更にガスケットを外筒内で摺動させると 5 回目でガスケット表面のポリフッ化ビニリデン皮膜の剝離が認められた。

### 比較例 4

粉末状アクリロニトリルブタジエンゴム (未加

19

硫 NBR) の配合量を 80 重量% にした以外は実施例 3 と同様にして犬への静脈注射を行なったところ、成形物表面が荒れてしまったために滑らかに摺動させることができなかった。また圧縮永久歪 (JIS K6301、70°C、22 時間条件) が 52% であり、室温で 3 ヶ月放置しておくと、ガスケットピーク径が外筒径に等しくなるように変形が進み、摺動時にリークが起きてしまった。

### 【発明の効果】

以上のように本発明によれば、筒状体と摺動部材とからなる医療用器具において、摺動部材の表面に潤滑性被膜を形成するに際し、この潤滑性被膜が筒状体に装填した内容液中に溶け込んだり、剝離することがなく、より完全な安全性を確保できる。

### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明が適用された注射器を示す模式図、第 2 図はガスケットを示す要部断面図、第 3 図はガスケットの他の例を示す要部断面図である。

21

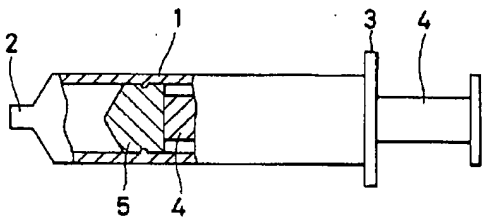
20

- 1 … シリンジ (筒状体)、
- 5 … ガスケット (摺動部材)
- 6 … ガスケット本体、
- 7 … 潤滑性被膜。

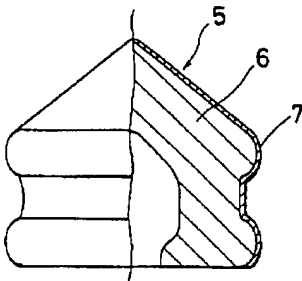
特許出願人 テルモ株式会社  
代理人 弁理士 堀川 修 治

22

第 1 図



第 2 図



第 3 図

